Agilent J&W DB-1ms ウルトライナート キャピラリ GC カラムを用いた ラベンダーオイルの特性分析

アプリケーション

フレーバ、香料

著者

Kenneth Lynam、Doris Smith
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
USA

概要

ラベンダーの花から抽出されたエッセンシャルオイルは、ヘアケア用品やスキンケア用品、香水の構成成分として頻繁に使われています。こうした複雑なオイルの特性分析には、GC/MS、GC x GC、GC/TOF といった高度なガスクロマトグラフィー分析技術が用いられています。本アプリケーションノートでは、Agilent J&W DB-1ms ウルトライナートカラムを用いて、複数メーカーのラベンダーオイルサンプルから主成分を分離し、NIST ライブラリ 5.01 を組み合わせたシングル四重極 GC/MS により、分離成分の同定を行いました。同定されたピークを分析のフィンガープリントとして、GC-FID において同様の分離方法を用いれば、サンプルを低コストかつ迅速に評価することが可能です。高分離でシャープなピークを特徴とする Agilent J&W DB-1ms ウルトライナートカラムは、このような効率的な分析のアプローチを可能にしています。

Agilent Technologies

はじめに

ラベンダーから抽出されたエッセンシャルオイルは、ヘアケア用品やスキンケア用品にしばしば使用され、香水の構成成分として頻繁に使われています。また、幅広い薬効があるとされることから、アロマテラピーや局所療法への使用も拡大しています [1]。エッセンシャルオイルに用いられる主要なラベンダー品種の1 つに、ラバンデュラ オフィシナリス (Lavandula officinalis) があります。この品種はラバンデュラ アングスティフォリア (Lavandula angustifolia)としても知られており、英語の「ラベンダー (lavender)」は一般的にこの品種をさします。この品種のオイルは、他種に比較して、オイルの香りを損なうショウノウなどのテルペン系化合物の含有量が低く、甘い香りを持つことから重宝されています。

こうした複雑なオイルの特性分析には、GC-FID、GC/MS、GC x GC、GC/TOF といった高度なガスクロマトグラフ分析法が用いられています [2]。David と Klee の論文では、2 カラム Deans スイッチとキラルカラムを使った低熱容量 (LTM) モジュールの個別温度制御を組み合わせた手法により、この種のサンプルが分析されています [3]。本アプリケーションノートでは、Agilent J&W DB-1ms ウルトライナートカラムの特性を利用して GC-FID 検出によりラベンダーオイルサンプルの特徴分析、およびシングル四重極 GC/MS 同定によるサンプルのプロフィール作成を行います。

すべての Agilent J&W ウルトライナートカラムは、要件の厳しいプローブにより、性能が厳密にテストされています。テストプローブには、活性部位を検出するためのプロピオン酸、4-ピコリン、リン酸トリメチルが含まれています。こうしたテストの狙いは、活性の高い分析物を扱う困難なアプリケーションに対応できる、業界で最も不活性度の高いカラムを提供することにあります [4–6]。このカラムの不活性度の高さと優れた低ブリード性能により、複雑なラベンダーオイルサンプルに含まれるオイカリプトールや d-リモネンといった重要な化合物ペアのピーク形状と分離能が向上します。

実験手法

サンプル前処理

サンプル1はGeneral Nutrition Center (GNC) で 入手した NOW Food のラベンダーオイルです。サンプル 1 は、GC/IR 試験においてアロマテラピーグレードの 100 % 天然ラバンデュラ オフィシナリスと確認されています。一方、Sigma Aldrich (ウィスコンシン州ミルウォーキー) からも、ラバンデュラ オフィシナリスのラベンダーオイルを購入し、これをサンプル 2 としました。サンプル 2 は、ラベンダーオイル 40/42 フロールとラベル付けされたもので、適法製品に指定されています。Sigma Aldrich の Web サイト上に記載された詳細情報では、この製品は EU および米国の天然物認定基準を満たしていないとされており、原産国としてはロシアが挙げられています。この 2 つのサンプルを、J.T. Baker (ニュージャージー州フィリップスバーグ) 製のウルトラ残留オイル分析グレードのアセトンでそれぞれ 1:20 に希釈し、GC-FID と GC/MS を用いて分析しました。

クロマトグラフィ条件と GC-FID および GC/MS システムで使用したカラム・消耗品を表 1 と表 2 に示します。

表 1.　クロマトグラフィ条件

GC：	Agilent 7890A/5975B MSD、6890N FID 搭載
サンプラ：	Agilent 7683B、5.0 µL シリンジ (部品番号 5188-5246)、注入量 1.0 µL
キャリア：	ヘリウム 40 cm/s、コンスタントフロー MSD システム、35 cm/s FID システム
注入口：	200:1 スプリット
注入口ライナ	MS 認定不活性スプリットシングルテーパ (部品番号 5188-6576)
カラム：	Agilent J&W DB-1ms ウルトライナート 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm (部品番号 122-0132UI)
オーブン：	62 °C（12.5 min）3 °C/min 92 °C（0min）5 °C/min 165 °C （0min）100 °C/min 310 °C（2.5min）
検出：	MSD ソース (300 °C)、四重極 (180 °C)、トランスファーライン (280 °C)、スキャン範囲 45–450 amu

表 2.　使用した部品

バイアル：	茶色スクリューキャップ (部品番号 5182-0716)
バイアル キャップ	青色スクリューキャップ (部品番号 5282-0723)
バイアル インサート：	100 µL ガラス/ポリマーフィート (部品番号 5181-1270)
シリンジ：	5 µL (部品番号 5181-1273)
セプタム：	アドバンスドグリーン (部品番号 5183-4759)
注入口ライナ：	MS 認定不活性スプリットシングルテーパ (部品番号 5188-6576)
フェラル：	内径 0.4 mm ショート、85/15ベスペル/グラファイト (部品番号 5181-6576) 内径 0.4 mm ロング、85/15 ベスペル/グラファイト (部品番号 5181-3323)
20 倍拡大鏡：	20 倍拡大ルーペ (部品番号 430–1020)

結果と考察

まず、GC-FIDを用いてラベンダーオイルサンプルの評価を行いました。アセトン溶媒ブランクを無視し、かつすべてのサンプル成分を積分できる積分パラメータセットを用いて、できる限り正確な面積パーセントプロフィールを採取しました。上記の条件では、主要ピークはいずれもオーバーロードせず、サンプルの正確な面積パーセントが得られました。次に、面積 0.25 % を上回る分析対象ピークを主要成分として、対応するGC/MS スペクトルデータについて NIST 5.01 スペクトルライブラリで検索し、35 種類の主要成分を同定しました。

これらの 35 個のピークは、GC-FID クロマトグラムに見られる面積の 96 % を占めています。残りの 4 % は、100 種類以上の少量成分で構成されます。これらの成分の分析は、本研究の目的ではありません。同定された化合物、各化合物の相対リテンションタイム、トータルイオンクロマトグラムにおけるパーセンテージ、FID 面積パーセンテージを表 3 に示します。ラベンダーオイル 1 および 2 の GC-FID クロマトグラムをそれぞれ図 1 と図 3 に、ラベンダーオイル 1 および 2 の GC/MS トータルイオンクロマトグラムをそれぞれ図 2 と図 4 に示します。

サンプル 1 において、TIC 面積パーセント 0.25 % 以上または 0.25 % 付近の 35 のピークを GC/MS により同定しました。スペクトルの比較と同定には、NIST 5.01 質量スペクトルライブラリ (部品番号 G1033-60034) を用いました。サンプル 2 のスペクトルは、サンプル 1 ときわめてよく似ています。いずれのサンプルについても、β-cis-オシメンの含有量は、ISO 基準 3515 で定められた 4〜10 % の範囲よりも少なくなっています [7] 。サンプル 1 については、ショウノウの含有量も基準値を上回りました。

GC/MS で同定されたピークは、サンプルに含まれる全成分の面積の 96 % を占めています。このことは、分析対象化合物を GC/MS で同定し、サンプルのプロフィールを採取すれば、FID プロフィールのみでラベンダーオイルの予備評価を行えることを示しています。このアプローチを用いれば、Agilent J&W DB-1ms ウルトライナートカラムによる信頼性と再現性の高いキャピラリGC 分離と GC-FID を組み合わせ、コスト効率の良い方法でラベンダーオイルの分離および定性分析を実施することが可能です。

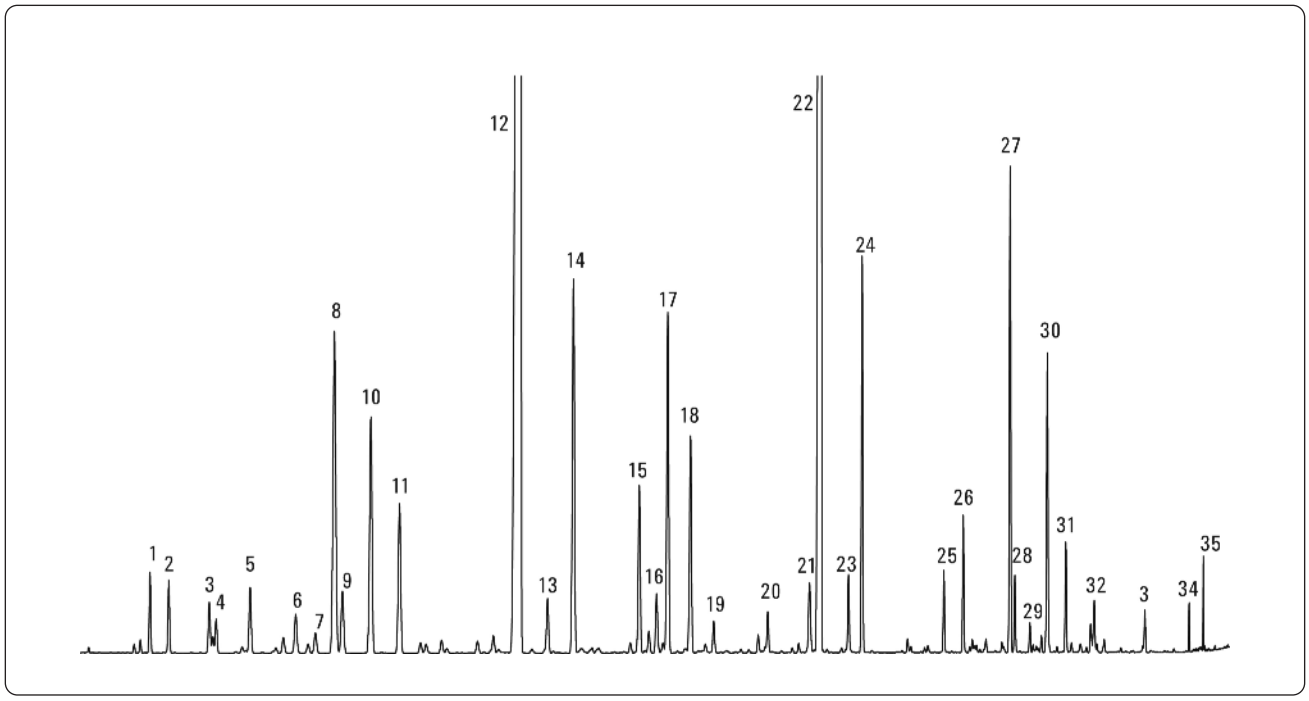

図 1. Agilent J&W DB-1ms ウルトライナート 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm キャピラリ GC カラムで得られたラベンダーオイルサンプル 1 の GC-FID クロマトグラム。分析条件については表 1 を、各ピークに対応する化合物については表 3 を参照。

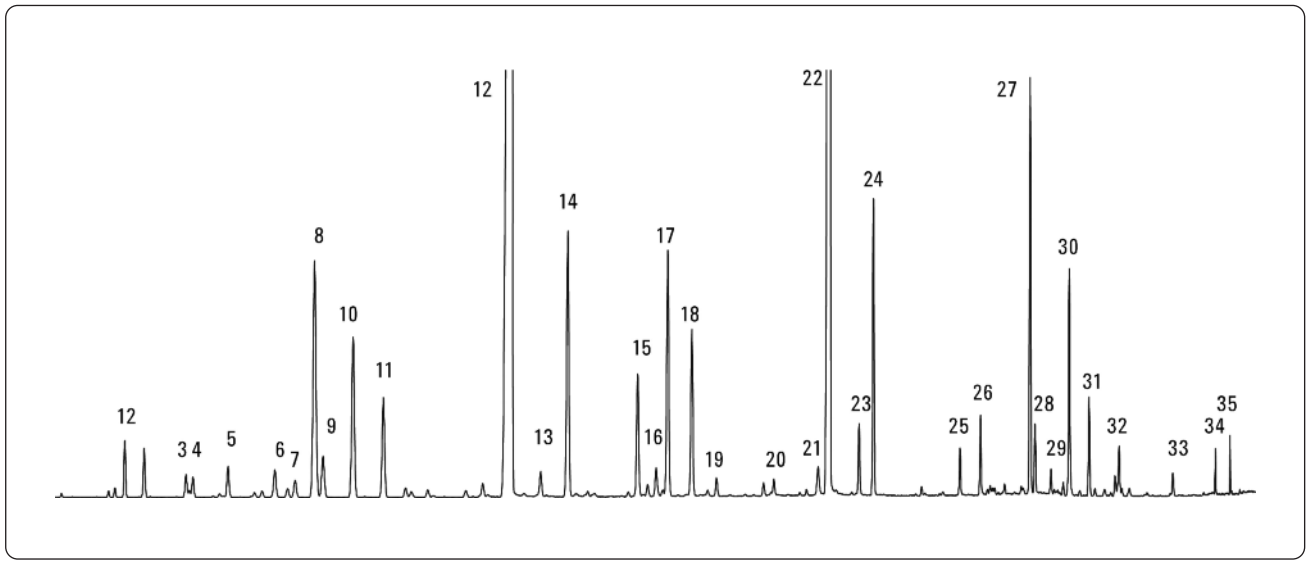

図 2. Agilent J&W DB-1ms ウルトライナート 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm キャピラリ GC カラムで得られたラベンダーオイルサンプル 1 の GC/MS トータルイオンクロマトグラム。分析条件については表 1 を、各ピークに対応する化合物については表 3 を参照。

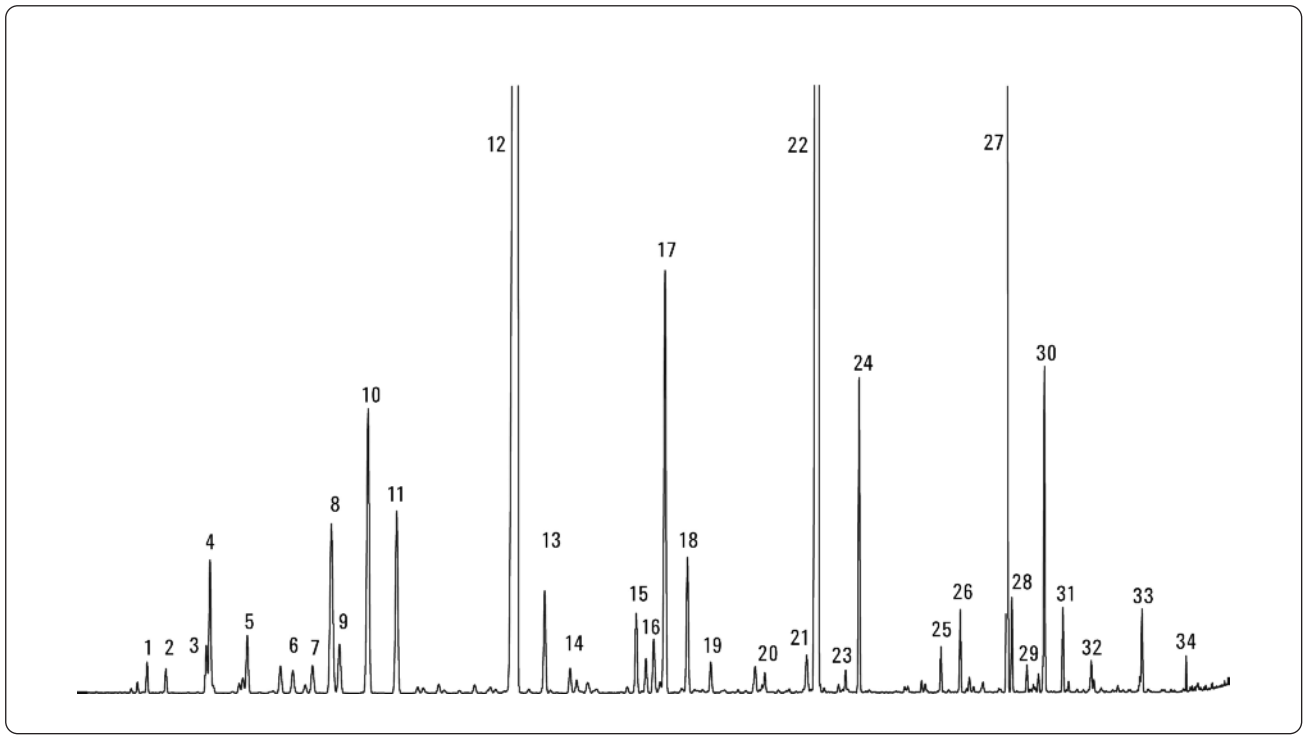

図 3. Agilent J&W DB-1ms ウルトライナート 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm キャピラリ GC カラムで得られたラベンダーオイルサンプル 2 の GC-FID クロマトグラム。分析条件については表 1 を、各ピークに対応する化合物については表 3 を参照。このサンプルでは、 No.35 のピーク が積分セットポイントを下回りました。

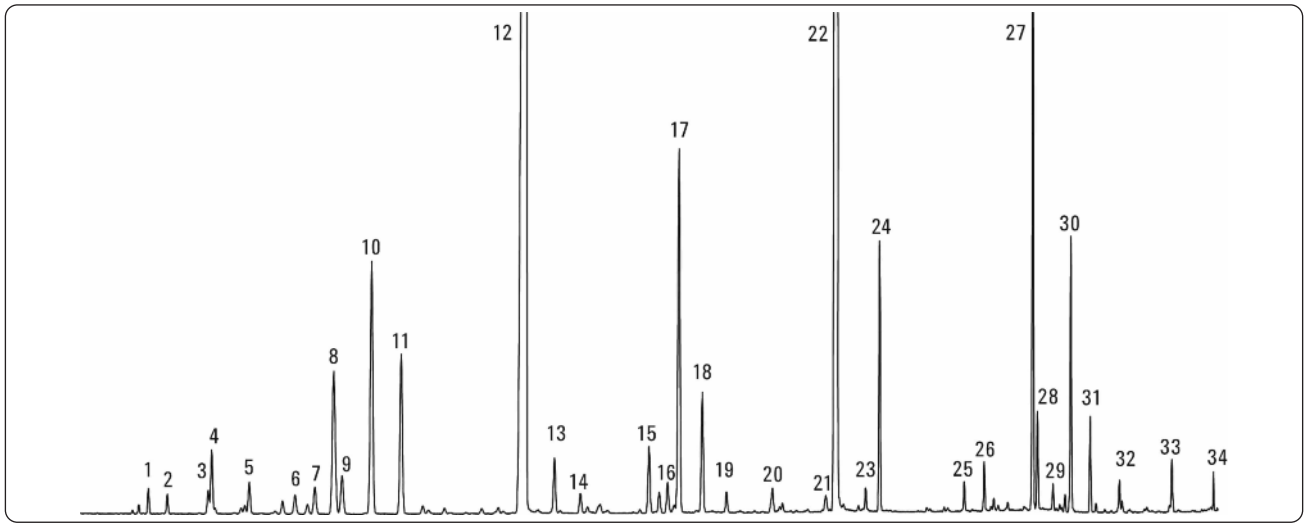

図 4. Agilent J&W DB-1ms ウルトライナート 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm キャピラリ GC カラムで得られたラベンダーオイルサンプル 2 の GC/MS トータルイオンクロマトグラム。分析条件については表 1 を、各ピークに対応する化合物については表 3 を参照。このサンプルでは、No. 35 のピークが積分セットポイントを下回りました。

表 3. ラベンダーオイルサンプル 1 および 2 のトータルイオン % および FID 面積 % を記載したピーク同定表 (影付きの欄は、ISO 基準から外れていることを示しています)。

リテンションタイム	ピーク番号	化合物名	TIC % サンプル 1	面積 % サンプル 1	TIC % サンプル 2	面積 % サンプル 2	ISO 基準
6.964	1	α-ピネン	0.492	0.419	0.200	0.173	
7.505	2	カンフェン	0.462	0.412	0.160	0.148	
8.692	3	1-オクテン-3-オール	0.207	0.357	0.175	0.336	
8.791	4	3-オクタノン	0.062	0.103	0.475	0.914	0–2%
9.888	5	β-ミルセン	0.360	0.491	0.301	0.439	
11.216	6	3-カレン	0.387	0.343	0.241	0.232	
11.79	7	o-シメン	0.244	0.186	0.344	0.252	
12.341	8	オイカリプトール	3.723	3.129	2.121	1.786	0–15%
12.581	9	D-リモネン	0.587	0.562	0.289	0.464	0–0.5%
13.434	10	β-trans-オシメン	2.283	2.623	3.188	2.610	2–6%
14.291	11	β-cis-オシメン	1.374	1.263	1.980	1.601	4–10%
17.926	12	β-リナロール	33.062	33.933	32.889	33.351	25–38%
18.735	13	オクテン-1-オールアセテート	0.280	0.430	0.595	0.792	
19.512	14	ショウノウ	3.307	2.777	0.222	0.203	0–0.5%
21.485	15	ボルネオール	1.445	1.183	0.703	0.591	
22.008	16	ラバンデュロール	0.331	0.415	0.209	0.407	
22.342	17	テルピン-4-オール	2.796	2.334	3.697	3.063	2–6%
23.025	18	α-テルピネオール	1.845	1.488	1.190	0.966	0–1%
23.717	19	酪酸ヘキシル	0.189	0.206	0.191	0.215	
25.059	20	クミンアルデヒド	0.125	0.115	0.269	0.116	
26.604	21	cis-ゲラニオール	0.336	0.516	0.159	0.289	
26.947	22	酢酸リナロール	35.174	34.416	39.626	38.450	25–45%
27.771	23	酢酸ボルネオール	0.573	0.440	0.169	0.132	
28.176	24	酢酸ラバンデュリル	2.255	1.919	1.868	1.593	0.3% min
30.63	25	酢酸ネロール	0.331	0.385	0.193	0.240	
31.213	26	酢酸ゲラニル	0.558	0.615	0.329	0.381	
32.621	27	カリオフィレン	3.172	2.278	4.210	2.937	
32.753	28	α-サントロエン	0.504	0.348	0.641	0.437	
33.21	29	α-ベルガモテン	0.173	0.127	0.165	0.127	
33.728	30	β-ファルネセン	1.632	1.399	1.734	1.483	
34.288	31	ゲルマクレン D	0.722	0.496	0.613	0.397	
35.14	32	γ-カジネン	0.357	0.251	0.197	0.188	
36.661	33	カリオフィレンオキシド	0.153	0.189	0.305	0.391	
37.871	34	tau-カジノール	0.166	0.150	0.137	0.096	
38.286	35	α -ビサボロール	0.161	0.155	0.037	0.016	

結論

本アプリケーションノートでは、Agilent J&W DB-1ms ウルトライナートカラムを FID および GC/MSD 検出と組み合わせれば、信頼性の高いラベンダーオイルの分析およびフィンガープリンティングが可能であることが証明されました。面積 % 0.25 % 以上または 0.25 % 付近分析対象ピークを GC/MS により同定し、同じ分離手法を用いて、対応する GC-FID クロマトグラフィで特定しました。分析対象ピークのフィンガープリンティングと同定を行ったあとは、GC-FID により直接、サンプルの特徴分析を実施できます。この 2 ステップのアプローチを用いれば、複雑なサンプルの特徴分析を、低コストで迅速に行うことができます。

参考文献

1. Ernest B. Hawkins, MS, BSPharm, RPh, and Steven D. Ehrlich, NMD, "Lavender"; Research Review 1/17/2007, Phoenix, AZ. Review provided by VeriMed Healthcare Network.
2. Robert Shellie, Luigi Mondello, Philip Marriot, and Giovanni Dugo, "Characterization of Lavender Essential Oils by Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry with Correlation of Linear Retention Indices and Comparison with Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography," Journal of Chromatography A, 970 (2002) 225-234
3. Frank David and Matthew S. Klee, 「キラル化合物の多次元分離の改善を目的とした LTM オーブンモジュールによるカラムの個別温度制御」、アジレント資料番号 5990-3428JAJP, January 5, 2009
4. Mitch Hastings, Allen K. Vickers, and Cameron George "Inertness Comparison of Sample of 5% Phenyldimethylpolysiloxane Columns," Poster Presentation, 54th Annual Pittsburg Conference, Orlando, FL, March 2003
5. "Agilent J&W Ultra Inert GC Columns: A New Tool to Battle Challenging Active Analytes," Agilent Technologies publication 5989-8685EN, May 29, 2008
6. Kenneth Lynam, 「不活性度性能テスト済みAgilent J&W DB-5ms ウルトライナートカラムを使用した半揮発性分析」、アジレント資料番号 5989-8616JAJP, May 13, 2008
7. ISO 3515:2002 - Oil of lavender (Lavandula angustifolia Mill.) Standard, available for download on the International Organization for Standardization Web site: http://www.iso.org

詳細情報

アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc., 2009

Printed in Japan
February 23, 2009
5990-3700JAJP

Agilent Technologies